

University of Groningen

**Gaschromatografisch onderzoek naar de samenstelling van de vluchtige olie van *Mentha piperita* L. gedurende de ontwikkeling van de plant**

Malingré, Theodorus Maria

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1966

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Malingré, T. M. (1966). *Gaschromatografisch onderzoek naar de samenstelling van de vluchtige olie van Mentha piperita* L. gedurende de ontwikkeling van de plant. Dijkstra.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## SAMENVATTING

Het doel van het beschreven onderzoek was door middel van gaschromatografie, gecombineerd met andere analysemethoden, de samenstelling van de vluchtige olie van *Mentha piperita* L. en de veranderingen hierin gedurende de ontwikkeling van de plant, te bepalen en uit de resultaten van het onderzoek tot een hypothese over de vorming van de bestanddelen te komen, waarbij onderscheid gemaakt wordt tussen de koolwaterstofterpenen en de zuurstof bevattende bestanddelen.

Na chemotaxonomische beschouwingen over het geslacht *Mentha*, sectie *Menthastrum*, en een beschrijving van de proefplant, de teelt en de verwerking, wordt een overzicht gegeven van de tot nu bekende bestanddelen van pepermuntolie.

Als methoden voor het onderzoek van de vluchtige olie worden kwalitatieve en kwantitatieve gaschromatografie, kolomchromatografie en dunnelaagchromatografie beschreven. Bij het gaschromatografisch onderzoek werd naast gevulde kolommen gebruik gemaakt van capillaire en preparatieve kolommen. Als hulpmiddel voor de identificatie van onbekende bestanddelen werd het gecombineerd chemisch en gaschromatografisch onderzoek geïntroduceerd. Verder werd voor de identificatie gebruik gemaakt van chromatografische diagrammen en infraroodspectrometrie.

Speciale aandacht werd gewijd aan de isolering van de vluchtige olie, zoals deze in de plant aanwezig is. De vluchtige olie werd gewonnen door destillatie met onverzadigde waterdamp gevolgd door een gravimetrische bepaling of door destillatie met verzadigde waterdamp gevolgd door een volumetrische bepaling van de vluchtige olie. Bij de laatste methode werd gebruik gemaakt van een samengestelde hulpvloeistof bij de destillatie die tevens als inwendige standaard bij het gaschromatografisch onderzoek kan fungeren.

Bij het kwalitatief onderzoek werden de volgende koolwaterstofterpenen in de onderzochte olie aangetoond:  $\alpha$ -pineen,  $\alpha$ -fencheen,  $\beta$ -fencheen, myrceen, sabineen,  $\beta$ -pineen,  $\alpha$ -fellandreen,  $\alpha$ -terpineen, p-cymeen, limoneen,  $\beta$ -fellandreen en terpinoleen, en de zuurstofverbindingen: 1,8-cineol, octylacetaat, 3-octanol, menthofuran, trans-sabineenhydraat, menthon, isomenthon, menthylacetaat, neomenthol, menthol, pulegon en piperiton. Naast de geïden-

tificeerde bestanddelen werden van een aantal onbekende componenten de ester- of de alcoholfunctie aangetoond en kon van enkele alcoholen het secundaire of tertiaire karakter en de aanwezigheid van een dubbele binding in de nabijheid van de hydroxylgroep worden vastgesteld.

De aanwezigheid van piperitonoxide, neomenthylacetaat en een hoogkokend koolwaterstofterpeen in de vluchtige olie werd aanmerkelijk gemaakt.

Het percentage vluchtige olie per blad is lager naarmate het blad ouder is. De gewichtshoeveelheid vluchtige olie per blad neemt aanvankelijk toe tot een maximum bij de volwassen plant bij insertie XIII of IX en per insertiehoogte op een tijdstip dat ligt tussen de bloemknopvorming en de bloei („omslagpunt”), waarna een geleidelijke daling optreedt die na enige weken tot nul nadert. De gewichtshoeveelheden van de afzonderlijke bestanddelen nemen alle toe tot een maximum dat voor de meeste verbindingen samenvalt met het omslagpunt, waarna de meeste componenten gelijkmatig afnemen, wat wijst op een integraal verdwijnen van de olie. Een bijzondere ontwikkeling vertonen limoneen-cineol, menthon-menthol en de esters. De hoeveelheid cineol neemt toe door hydratatie van het limoneen, een dergelijke hydratatie kan aangenomen worden voor de omzetting sabineen-sabineenhydraat. De hoeveelheid menthon bereikt het maximum vóór, de hoeveelheid menthol ná het bereiken van het omslagpunt. De omzetting van menthon in menthol begint voor de bloemknopvorming en gaat door bij het begin van de bloei, het gevormde menthol wordt omgezet in menthylacetaat. Ook de vorming van andere esters neigt tot voortzetten na het omslagpunt.

De bloemolie wijkt af van de bladolie en is gekenmerkt door lage percentages koolwaterstofterpenen en hoge gehalten pulegon en piperiton. Het hoge menthofurangehalte in bloemen, toppen en stengels van uitlopers kan verklaard worden door de lichtinvloed.

Een schema wordt gegeven van de vorming van monoterpeen-koolwaterstoffen via mevalonzuur uit acetyl-CoA, en van de mogelijke vorming van de belangrijkste, in pepermuntolie voorkomende, koolwaterstofterpenen via carboniumionen.

Uitgezonderd de omzetting door hydratatie van limoneen in cineol en sabineen in sabineenhydraat kon geen rechtstreeks verband gelegd worden tussen de vorming van de koolwaterstofterpenen en de zuurstofbevattende bestanddelen. De vorming van

beide groepen bestanddelen blijkt niet rechtstreeks met elkaar samen te hangen. De mogelijkheid wordt geopperd dat naast isopentenylpyrofosfaat ook dimethylacryl-CoA in de plant aanwezig is, waardoor alle voorwaarden voor de vorming van de koolwaterstofterpenen en bestanddelen met een hoge oxidatietrap aanwezig zijn.

Gedurende de ontwikkeling van de plant blijkt een tendens tot hydratatie en reductie van de bestanddelen te bestaan gevolgd door een verestering van de gevormde alcoholen. Al deze reacties vragen energie. Blijkbaar geschiedt de vorming van de zuurstofrijke verbindingen in de zeer jonge blaadjes, die door hun relatief klein oppervlak weinig licht ontvangen, terwijl bij de meer ontwikkelde bladeren, met hun groter oppervlak, de vorming van de gereduceerde verbindingen sterker wordt.

## SUMMARY

The purpose of the investigation described was the determination of the composition of the volatile oil of *Mentha piperita* L. and the change in this composition during the development of the plant by means of gaschromatographic analysis combined with other methods of analysis, and to come through the results to a hypothesis about the formation of the components, where a distinction is made between the hydrocarbon terpenes and the oxygene containing components.

After chemotaxonomal observations about the family of *Mentha*, Section *Menthastrum*, and a description of the testplant, the culture and the treatment, a survey is given of the components of the peppermint-oil known up till now.

As methods for the investigation of the volatile oil qualitative and quantitative gaschromatography, columnchromatography and thin-layerchromatography are described. With the gaschromatographic investigation packed, capillary and preparative columns were used. As an expedient for the identification of unknown components, the combined chemical and gaschromatographic investigation was introduced. In addition chromatographic diagrams and infrared-spectrometry were used for the identification.

Special attention was paid to the isolation of the volatile oil, as present in the plant. The volatile oil was obtained by distillation with unsaturated aqueous vapour followed by a gravimetric determination or through distillation with saturated aqueous vapour followed by a volumetric determination of the volatile oil. With the latter method a compound auxiliary liquid was used at the distillation which can also function as internal standard at the gaschromatographic investigation.

At the qualitative investigation the following hydrocarbon terpenes were shown in the investigated oil:  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -fenchene,  $\beta$ -fenchene, myrcene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -terpinene, p-cymene, limonene,  $\beta$ -phellandrene and terpinolene and the oxygene compounds: 1,8-cineol, octylacetate, 3-octanol, menthofuran, trans-sabinenehydrate, menthone, isomenthone, menthylacetate, neomenthol, menthol, pulegone, and piperitone.

Beside the identified components, the ester- or alcoholfunction

was shown of a number of unknown components and, of a few alcohols, the secondary or tertiary character and the presence of a double bond in the vicinity of the hydroxyl group could be determined. The presence of piperitone, neomenthylacetate and a hydrocarbon terpene of high boilingpoint in the volatile oil was made acceptable.

The percentage of volatile oil per leaf is lower as the leaf gets older.

The quantity of weight of volatile oil per leaf at first increases to a maximum, with the fullgrown plant at insertion VIII or IX and per insertion height at a moment which lies between the forming of the flowerbud and the actual flowering ("changing point"), after which a gradual decrease takes place, which approaches zero after a few weeks. The quantities of weight of the separate components all increase to a maximum which for most compounds coincides with the changing point, after which most components decrease evenly, which points to an integral disappearance of the oil. Limonene-cineol, menthone-menthol and the esters show a special development. The quantity of cineol increases through hydration of the limonene, a similar hydration can be accepted for the conversion sabinene-sabinenehydrate. The menthone quantity reaches the maximum before the changing point, the menthol quantity after. The change of menthone into menthol begins before the forming of the flowerbud and continues during the beginning of the flowering, the menthol formed changes into menthylacetate. In the same way the forming of other esters is inclined to continue after the changing point.

The flower-oil deviates from the leaf-oil and is characterized by low percentages of hydrocarbon terpenes and high percentages of pulegone and piperitone. The high percentage of menthofuran in flowers, tops and stems of offshoots can be explained through the influence of light.

An outline is given of the forming of monoterpene hydrocarbons via mevalonic acid from acetyl-CoA, and of the possible forming of the most important, in peppermint-oil occurring, hydrocarbon terpenes via carboniumions.

With the exception of the conversion through hydration of limonene into cineol and sabinene into sabinenehydrate no direct connection could be found between the forming of hydrocarbon terpenes and oxygen containing components. The forming of the

two groups of components appears to have no direct connection with each other.

The possibility is put forward that besides isopentenylpyrophosphate, dimethylacryl-CoA is also present in the plant, and through this all conditions for the forming of the hydrocarbon terpenes and components with high oxidation degrees are present.

During the development of the plant there appears to be a tendency for hydratation and reduction of the components, followed by an esterification of the alcohols formed. All these reactions need energy. Apparently the forming of the oxygene containing compounds takes place in the very young leaves, which receive little light because of their relatively small surface, while with the more developed leaves, with their larger surface, the forming of the reduced compounds becomes stronger.